

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
10 janvier 2002 (10.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/02696 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C08L 77/00, 77/02, 77/06

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/TR01/02128

(22) Date de dépôt international : 3 juillet 2001 (03.07.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/08632 3 juillet 2000 (03.07.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA PERFORMANCE FIBRES [FR/TR]; Avenue de  
l'Ermitage, F-62053 SAINT-LAURENT BLANGY (FR).

(71) Déposants et

(72) Inventeurs : BIANCHI, Jean-Pierre [FR/FR]; 13, rue du  
Péage, F-07800 CHARMES sur RHONE (FR). BORDES,  
Bertrand [FR/FR]; 27, boulevard République, F-38200  
VIENNE (FR). CHAUBET, Olivier [FR/FR]; 10, rue  
Louis Barthou, F-26000 VALENCE (FR). ROCHAT,  
Sandrine [FR/FR]; 132, rue Dedicu, F-69100 VILLEUR-  
BANNE (FR). ROCHE, Eric [FR/FR]; Route de Mongey,  
F-38200 LUZINAY (FR).

(74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; RHODIA SER-  
VICES, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de  
Recherches de Lyon - BP 62, F-69192 Saint-Fons Cedex  
(FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

WO 02/02696 A1

(54) Title: POLYAMIDE COMPOSITIONS WITH IMPROVED ANTISTATIC AND HYDROPHILIC PROPERTIES

(54) Titre : COMPOSITIONS POLYAMIDES A ANTISTATICITE ET HYDROPHILIE AMELIOREES

(57) Abstract: The invention concerns polyamide compositions with improved antistatic and/or hydrophilic properties. Said com-  
positions are particularly adapted for making polyamide yarns, fibres and filaments. The compositions comprise polyamide and a  
modifier of antistatic and/or hydrophilic properties including polyether units.

(57) Abrégé : L'invention concerne des compositions polyamides à antistaticité et/ou hydrophilie améliorées. Ces compositions  
sont particulièrement adaptées pour la fabrication de fils, fibres et filaments à base de polyamide. Les compositions comprennent du  
polyamide et un modificateur des propriétés d' antistaticité et/ou hydrophilie comprenant des motifs polyéther.

## Compositions polyamides à antistaticité et hydrophilie améliorées.

La présente invention concerne des compositions polyamides à antistaticité et/ou hydrophilie améliorées. Ces compositions sont particulièrement adaptées pour la fabrication de fils, fibres et filaments à base de polyamide.

Dans les domaines de la formulation des matériaux synthétiques on cherche souvent à modifier les propriétés d'antistaticité et/ou d'hydrophilie, afin de conférer une meilleure travaillabilité dudit matériau, un meilleur confort d'utilisation du produit final, ou une adaptation au milieu extérieur.

Dans le domaine des fils textiles on cherche par exemple à améliorer l'hydrophilie du polyamide, afin de rapprocher ses propriétés de celles du coton et d'apporter un meilleur confort.

Dans le domaine des fils, fibres et filaments, l'antistaticité peut être nécessaire pour des raisons de confort d'utilisation. Elle permet entre autres d'éviter l'accumulation de charges électriques. Un des effets peut être par exemple de limiter l'accumulation de poussière sur des surfaces flockées. De plus, l'utilisation d'une fibre intrinsèquement antistatique peut permettre d'éviter l'emploi, parmi les fibres utilisées pour réaliser la surface flockée, d'une fibre fortement conductrice présentant le plus souvent une forte coloration. On peut alors espérer des teintes plus claires et des couleurs moins grises.

Pour améliorer l'antistaticité ou l'hydrophilie du polyamide ou de composition à base de polyamide, il est connu d'utiliser des motifs polyether. De très nombreux documents décrivent différents modes d'introduction de tels motifs dans le polyamide, par exemple sous forme de mélanges de polymères ou de copolymères, ou en association avec le polyamide par exemple sous forme de fibres bi-composantes.

Le document "hydrophilic nylon for improved apparel comfort", Textile Research Journal, juin 1985, page 325-333, décrit la fabrication et les propriétés d'un copolymère obtenu par polycondensation de caprolactame et de polyoxydes d'éthylène à terminaisons amines. Le copolymère est filé en fondu pour la fabrication de fils. Les fils présentent une hydrophilie améliorée par rapport à un polyamide classique. Cette méthode nécessite toutefois la fabrication de copolymères spéciaux, et implique donc une adaptation des procédés de polymérisation.

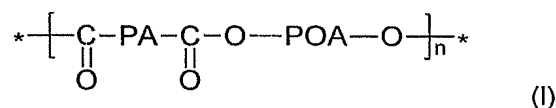
On peut préférer modifier les propriétés du polyamide par ajout d'un agent en phase fondue. Dans le cadre de la fabrication d'articles filés, l'agent peut par exemple être ajouté en fondu avant le filage.

A cette fin, il est connu d'introduire du polyéthylène glycol dans le polyamide. Ce composé, soluble dans l'eau, est toutefois fortement extrait des compositions au contact de l'eau. Son effet ne perdure pas après quelques lavages.

On connaît également des compositions obtenues par ajout au polyamide de copolymères statistiques obtenus à partir de caprolactame et de polyoxydes d'éthylène à terminaisons amines. Ces compositions présentent une perte de propriétés après lavage encore relativement importante.

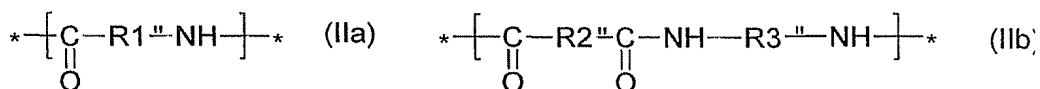
La présente invention a pour objet de proposer des compositions, notamment filables en fondues, nouvelles, qui ne présentent pas les inconvénients mentionnés ci-dessus. Les compositions selon l'invention présentent aussi notamment une coloration satisfaisante, c'est-à-dire suffisamment faible.

A cet effet, l'invention propose une composition polymère thermoplastique comprenant un polyamide et au moins un composé modificateur de l'hydrophilie et/ou de l'antistaticité, caractérisé en ce que le composé est un polymère bloc représenté par la formule (I):



dans laquelle,

- n est un entier compris entre 5 et 50
- POA représente un bloc polyoxyde d'alkylène
- PA représente un bloc polyamide dont le motif de répétition est représenté par l'une des formules (IIa) ou (IIb):



dans lesquelles

R1, R2, R3 sont des radicaux aromatiques ou aliphatiques comprenant 4 à 36 atomes de carbone.

Le copolymère bloc représenté par la formule (I) est un polyétherblocamide, ou un polyétheresteramide. De tels composés sont notamment commercialisés par la société Atofina sous la dénomination de PEBAX®. Ils comportent des blocs polyamide, et des blocs polyalkylène glycol. Le nombre de blocs de chaque nature est compris entre 3 et 50. Il est de préférence compris entre 10 et 15. Le nombre de blocs est représenté par l'entier n dans la formule (I).

Les blocs polyamides peuvent être représentés par l'une des formule (IIa) ou (IIb) représentées ci-dessus. Les blocs de formule (IIa) sont des polyamides du type de ceux

obtenus par polymérisation à partir de lactames et/ou d'acides aminés. Les procédés de polymérisation de tels composés sont connus : on cite entre autre la polymérisation anionique, la polycondensation en fondu, par exemple dans un tube VK.

Les blocs (IIb) sont du type de ceux obtenus par polycondensation de diacides carboxyliques sur des amines.

Les radicaux  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  sont des radicaux aromatiques ou aliphatiques comprenant 4 à 36 atomes de carbones.

Selon le mode de réalisation où le bloc polyamide est représenté par la formule (IIa), le radical  $R_1$  est avantageusement choisi parmi les radicaux suivants :

- le radical pentyle divalent non ramifié, le bloc polyamide est alors un bloc polyamide 6,
- le radical décyle (10 atomes de carbone) divalent non ramifié, le bloc polyamide est alors un bloc polyamide 11,
- le radical undécyle (11 atomes de carbone) divalent non ramifié, le bloc polyamide est alors un bloc polyamide 12.

Selon le mode de réalisation où le bloc polyamide est représenté par la formule (IIb), les couples de radicaux  $R_2$  et  $R_3$  sont avantageusement parmi les couples suivants :

- $R_2$  = radical butyle linéaire divalent,  $R_3$  = radical hexyle linéaire divalent, bloc polyamide 66,
- $R_2$  = radical butyle linéaire divalent,  $R_3$  = radical butyle linéaire divalent, bloc polyamide 4-6
- $R_2$  = radical octyle linéaire divalent,  $R_3$  = radical hexyle linéaire divalent, bloc polyamide 6-10.

Le bloc polyoxyde d'alkylène peut être choisi parmi les blocs polyoxyde d'éthylène, polytriméthylène oxyde, polytetraméthylène oxyde. Dans le cas où le bloc est à base de polyoxyde d'éthylène, il peut comporter aux extrémités du bloc des motifs propylène glycol.

Les masses moléculaires moyennes de chacun des blocs sont indépendantes l'une de l'autre. On préfère toutefois qu'elles soient proche l'une de l'autre.

La masse moléculaire moyenne des blocs POA est de préférence comprise entre 1000 et 3000 g/mol. La masse moléculaire moyenne des blocs PA est avantageusement comprise entre 1000 et 3000 g/mol.

Le composé de formule (I) peut être obtenu par réaction catalysée entre des chaînes macromoléculaires polyamides dont les fonctions terminales sont des fonctions acides carboxyliques, et des chaînes polyéther diols, c'est-à-dire des chaînes

macromoléculaires polyoxyde d'alkylène dont les fonctions terminales sont des fonctions alcool. Il s'agit par exemple de chaînes polyéthylène glycol à terminaisons alcools.

La réaction entre les fonctions terminales des blocs peut être catalysée par des tétraalkylorthotitanates ou de l'acétate de zirconyle.

5 Les compositions de l'invention peuvent comprendre plusieurs composés modificateurs de natures différentes, par exemple deux composés de nature différente.

Pour la mise en œuvre de l'invention, on préfère utiliser des composés de formule (I) dont la couleur est la moins marquée possible. On préfère à ce titre utiliser des composés dont l'indice de jaune est faible. Le catalyseur utilisé pour l'obtention du  
10 composé peut avoir une influence sur sa couleur. On préfère à ce titre les catalyseurs mentionnés ci-dessus. La couleur du composé utilisé influe sur la couleur de la composition obtenue. Les caractéristiques de couleur sont très critiques dans certains domaines d'application, par exemple dans les domaines textiles.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, les composés modificateurs  
15 de formule (I) ont une température de fusion supérieure à 150°C, de préférence comprise entre 150 et 250°C.

Les compositions selon l'invention sont obtenues par mélange en phase fondue du polyamide et du composé modificateur de l'hydrophilie et/ou de l'antistaticité. Le mélange peut par exemple être réalisé à l'aide d'un dispositif d'extrusion, par exemple un dispositif  
20 simple vis ou double vis.

La proportion pondérale de composé modificateur dans la composition est de préférence comprise entre 4 et 20 %.

Les compositions selon l'invention présentent une morphologie selon laquelle des inclusions du composé modificateur sont dispersées dans une phase continue de  
25 polyamide.

Les compositions, outre le modificateur, peuvent comporter d'autres additifs tels que des agents matifiants, des pigments colorés, des agents de stabilisation chaleur ou lumière, des agents de protection chaleur, des agents anti-microbiens, des agents antisalissure ou analogue. Cette liste n'a aucun caractère exhaustif.

30 Les compositions peuvent en particulier contenir un matifiant constitué de particules de dioxyde de titane, éventuellement enrobées afin de protéger le polymère de dégradations à leur contact. Le dioxyde de titane peut être utilisé seul ou en association avec d'autres agents matifiants. La proportion pondérale de matifiant dans les compositions peut atteindre quelques pour cents. Elle est par exemple comprise entre  
35 0,2 et 0,5% pour un effet dit "mi-mat", entre 0,5 et 1% pour un effet dit « mat » et entre 1 % et 2 % pour un effet dit "grand-mat". Pour obtenir une matité considérée comme importante, la concentration pondérale est généralement supérieure à 0,7%.

On peut aussi utiliser des particules de sulfure de zinc à titre de matifiant, ou bien un mélange dioxyde de titane/ sulfure de zinc.

Le polyamide de la composition peut être choisi parmi les polyamide 6, le polyamide 66, le polyamide 4-6, le polyamide 6-10, le polyamide 11, le polyamide 12, les  
5 mélanges et copolymères à base de ces polymères.

L'invention concerne également les fils, fibres et filaments obtenus par filage d'une composition précédemment décrite. Il peut s'agir de fils textiles continus destinés à être tissés ou tricotés, de fils BCF utilisés pour la fabrication de moquettes, de câbles flock destinés à être coupés en fibres très courtes pour flockage, de fibres utilisés pour la  
10 réalisation de filés de fibres, ou de surfaces non tissées.

Les compositions sont filées en fondu par extrusion à travers des filières. Le mélange du polyamide et du composé modificateur de l'hydrophilie et/ou de l'antistaticité peut être réalisé au cours d'une opération spécifique avant le filage, la composition étant solidifiée par exemple sous forme de granulés puis fondue pour être filée. Il peut  
15 également être réalisé juste avant le filage, par introduction dans le dispositif de filage d'une part du polyamide, d'autre part du modificateur.

Les procédés de filage sont connus. Brièvement ils consistent à extruder le matériau fondu à travers une filière et à refroidir les filaments obtenus. Les filaments sont généralement convergés sous la filière et rassemblés afin de subir des traitements tels  
20 que des étirages, texturation, ensimage, relaxation, teinture, fixations thermiques. Cette liste n'a pas un caractère exhaustif. Les traitements peuvent être effectués sur un nombre relativement restreint de filaments, pour la fabrication de fils par exemple, ou sur un nombre important de filaments, réunis sous forme de câble, de nappe ou de mèche, pour la fabrication de fibres par exemple, ou de câble flock.

25 Les fils et filaments selon l'invention peuvent être compris dans une large gamme de titre, pouvant aller de titres inférieurs à 0,5 dtex à des titres supérieurs à 500 dtex.

Les fibres et filaments peuvent avoir des formes de section variées telles que des sections rondes ou multilobées. La section peut également comprendre des creux. Ils sont généralement obtenus à partir d'une seule matière. Toutefois, ils peuvent également  
30 être obtenus à partir de deux matières ou plus. Ces fibres ou filaments sont appelées fibres ou filaments composites ou bi-composants du type " side by side " ou " cœur / peau ".

Les fils fibres et filaments obtenus à partir de la composition présentent une hydrophilie et/ou une antistaticité accrue par rapport à celle du polyamide, avec une  
35 bonne conservation de ces propriétés après teinture ou lavage.

Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées pour la réalisation de surfaces flockées. Les fibres flockées sont dans ce cadre constituées soit exclusivement

de fibres de composition selon l'invention, soit partiellement, en association à d'autres fibres.

La technique de flockage est connue. Brièvement, elle consiste à projeter des fibres de longueur très courte sur une surface enduite d'une colle, afin que les fibres restent sur la surface. On flocke ainsi par exemple des objets, des fils, des surfaces textiles. La longueur des fibres est généralement inférieure à 10 mm, elle est préférablement comprise entre 0,2 et 3mm. Elles sont le plus souvent teintées après la coupe et avant projection, mais il est possible de teindre la surface après projection, ou d'utiliser des fibres comprenant des pigments de couleur (fibres teint masse). Pour projeter les fibres, on utilise un champ électrostatique, les fibres étant préalablement activées. L'opération d'activation consiste à conférer aux fibres une charge électrique. Le flockage peut être réalisé par battage du support, par voie électrostatique, ou bien par conjonction des deux. Par exemple, pour un flockage électrostatique, la fibre doit être conductrice de charges afin d'être orientée et projetée dans le champ électrostatique. La charge est conférée par un traitement d'activation. On trouve deux grandes familles de traitements d'activation : les traitements à base de tannins naturels et ceux à base de silice colloïdale. Dans tous les cas, il s'agit de traitements de surface non permanents qui favorisent une reprise en eau importante.

Dans certains cas, selon le procédé d'activation utilisé, l'activation est facilitée par rapport à des fibres ne comprenant pas le modificateur. Le modificateur peut donc permettre d'éviter tout ou partie du traitement d'activation.

Les surfaces flockées par des fibres selon l'invention permettent d'obtenir un bon écoulement des charges électriques sans nécessiter d'adjonction de fibres fortement conductrices de couleur différente de celle des fibres recouvrant l'essentiel de la surface. Les surfaces flockées de la sorte attirent également beaucoup moins de poussière que les surfaces obtenues avec des fibres classiques en polyamide.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

#### Exemples 1 à 5

Matières utilisées :

Polyamide : Polyamide 66 comprenant 0,3 % en poids de particules de dioxyde de titane, de viscosité relative de 41 (mesurée à 8,4% de polymère dans l'acide formique à 90%)

Additif A : PEBAX® MH1657 commercialisé par la société ATOFINA. Polymère bloc multiségmenté comprenant 50% en poids de blocs polyamide 6 et 50% en poids de blocs polyéthylène glycol; dont la masse moléculaire moyenne de chaque bloc est d'environ 1500 g/mol. Point de fusion : 204°C selon ASTM D3418

Additif B : A7220 additif commercialisé par la société BASF additif dérivé de la famille des tétronic.

Additif C : Polyéthylène glycol de masse moléculaire moyenne 35000 g/mol.

On prépare des granulés comportant le polyamide et un des additifs par extrusion en extrudeuse double vis avec alimentation en granulés de chacun des additifs. Les compositions ainsi réalisées sont données en tableau I.

TABLEAU I

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3 comparatif	Exemple 4 comparatif	Exemple 5 comparatif
Polyamide (% en poids)	95 %	90 %	100 %	95 %	95 %
Additif (% en poids)	A-5 %	A - 10 %	-	C-5 %	B- 5 %

On file en fondu des fils à partir des granulés préparés. Le filage est suivi d'un étirage entre un 1<sup>er</sup> godet et un godet intermédiaire, sans reprise du fil. La température du filage est de 275°C, la vitesse au 1<sup>er</sup> godet d'appel est de 400 m/min, la vitesse au godet intermédiaire est de 1200 m/min, la vitesse du bobinoir est de 1200 m/min. Le fil est ensimé avec le composé BK2170 commercialisé par la société Henkel. Le fil préparé a un titre de 130 dtex pour 20 filaments.

Les filaments issus de plusieurs bobines sont assemblés entre eux jusqu'à former un câble d'environ 700ktex. A l'aide d'une coupeuse de type guillotine, le câble est coupé en fibres de longueur moyenne 2mm, à la vitesse de 200 coups/min.

L'antistaticité de ces fibres, correspondant à du flock brut de coupe, est mesurée à l'aide d'un appareil « Mahlo tester » à 2 électrodes circulaires, les fibres étant au préalable conditionnées à une humidité relative de 60% à 20°C. La correspondances entre l'échelle mahlo et la conductivité en  $\Omega \cdot \text{cm}$  est la suivante est donnée en tableau II:

Tableau II

Conductivité Mahlo	0	10	30	70
Conductivité approchée [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	$10^{14}$	$10^{11}$	$10^{10}$	$10^8$



L'antistaticité est mesurée avant, et après 2 lavages. Le lavage est effectué par immersion durant 30 min des fibres dans un bain d'eau déminéralisée, à 95°C. Le rapport du bain (poids de fibres sur poids d'eau) est de 1/25. Cette opération est répétée deux fois. L'opération de lavage simule les traitements que peut avoir à subir le produit :

5 teinture, lavage.

La reprise d'humidité est mesurée par pesée. Les fibres sont conditionnées à une humidité relative RH=95% et à une température de 30°C dans une enceinte climatique, durant 24 heures. Leur masse humide est alors mesurée. Elles sont ensuite passées dans une étuve sous vide à 80°C durant 16h, leur masse sèche est alors mesurée. La

10 reprise d'humidité est ensuite calculée:

reprise d'humidité= (mase humide – masse sèche) / masse sèche.

La perte en gain d'absorption d'humidité par rapport au polyamide 66 seul (exemple 3), au lavage, est également calculée :

Perte en gain d'absorption d'humidité=(gain d'absorption d'humidité par rapport au polyamide 66 seul en % avant lavages - gain d'absorption d'humidité par rapport au polyamide 66 seul en % après lavages) / gain d'absorption d'humidité par rapport au polyamide 66 seul en % avant lavages

15

Les résultats sont présentés dans le tableau III.

20

TABLEAU III

Exemples	1	2	3	4	5
Antistaticité avant lavage (Mahlo)	20	30	5	15	25
Antistaticité après lavage (Mahlo)	15	25	0	5	15
Perte d'antistaticité au lavage	25 %	16 %	-	66 %	40 %
Absorption d'humidité avant lavages (% massique)	6,7	7,5	6,2	7,5	7,2
Absorption d'humidité après lavages (% massique)	6,7	7,5	6,2	6,2	6,5
Perte de gain d'absorption d'humidité au lavage	0%	0%	-	100%	70%

Les fibres obtenues à partir de compositions selon l'invention présentent une forte antistaticité et une bonne hydrophilie, avec une forte rémanence de ces caractéristiques après lavage.

25

Exemples 6 à 10

Des fibres obtenues selon les exemples précédents sont activées avec un traitement à base de tannins naturels, qui confèrent de bonnes propriétés à la fibre pour se déplacer dans un champ électrostatique. Les fibres activées sont séchées 2h dans une étuve à 60°C, puis conditionnées à une humidité relative de 60% et à une température de 20°C. Une toile de coton est enduite de colle acrylique à la racle, sur une épaisseur de 15/100cm. La surface est placée dans un champ de 35kV, la distance entre les deux électrodes étant de 18cm. Le flockage est effectué manuellement, durant 1min. Puis la colle est séchée et réticulée, 10min à 130°C suivies de 10min à 160°C. La surface est ensuite lavée à l'eau déminéralisée à 40°C durant 20min.

Les exemples 6 à 10 correspondent aux surfaces flockées obtenues avec les fibres décrites dans le tableau IV. Dans le cas de l'exemple 10, les fibres utilisées pour le flockage comprennent 99,5% de fibres selon l'exemple 3 et 0,5% de fibres conductrices noires R-Stat vendues par Bayer ; il s'agit d'une formule couramment utilisée par les préparateurs de surface flockée antistatique.

La couleur de la surface flockée est évaluée visuellement, O désigne une couleur écruée ou proche de l'écru tandis que X indique une coloration grise de la surface.

Les résultats obtenus pour les surfaces flockées sont donnés dans le tableau IV :

Tableau IV

Exemples	6	7	8	9	10
Fibres utilisées pour le flockage	100% ex. 1	100% ex.2	100% ex.3	100% ex.5	
Antistaticité de la surface flockée (Mahlo)	20	35	5	10	25
Couleur	O	O	O	O	X

On observe que la surface flockée obtenue avec les fibres de l'invention présente à la fois une antistaticité au moins aussi bonne que celle de observée pour des surfaces obtenues par flockage d'un mélange de fibres classiques et de fibres fortement conductrices, en supprimant la coloration grise de la surface.

Exemples 11 à 13

On prépare des granulés comportant le polyamide et un ou plusieurs additifs par extrusion en extrudeuse double vis comme précédemment. Les compositions ainsi réalisées sont données en tableau V.

5

TABLEAU V

	Exemple 11	Exemple 12	Exemple 13 comparatif
Polyamide (% en poids)	95 %	90 %	100 %
Additif (% en poids)	A-5 %	A - 10 %	-

10

On file en fondu des fils à partir des granulés préparés. Le filage est suivi d'un étirage en reprise du fil. La température du filage est de 280°C, la vitesse du bobinoir est de 500 m/min, la vitesse d'étirage est de 611 m/min, la température du godet est de 90°C. Le fil est ensimé avec avec un ensimage spécifique. Le fil préparé a un titre de 68,4 dtex pour 36 filaments.

15

La résistance de ces fils, conditionnés dans une enceinte climatique Heraeus Votsh type HC2020 à une hygrométrie relative de 60% ou 20% et à une température de 20°, est mesurée à l'aide d'un megaohmètre Sefelec type DM500A, entre deux points distants de 0,7cm. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau VI :

20

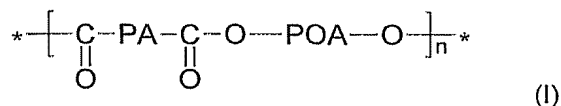
Tableau VI

Exemples	11	12	13 (comparatif)
Résistivité en Ohm.cm à RH60	6 10+7	2 10+7	7 10+8
Résistivité en Ohm.cm à RH20	8 10+8	3 10+8	6 10+9

Les fils obtenus à partir de compositions selon l'invention se filent facilement, par comparaison à des produits de plus bas point de fusion. Ils présentent une bonne antistaticité pour une hygrométrie de 60%. De plus, les fils préparés avec l'additif gardent une bonne antistaticité même pour une hygrométrie de 20%.

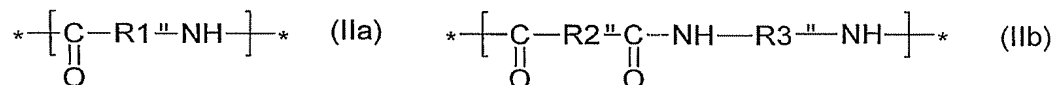
REVENDICATIONS

1. Composition polymère thermoplastique comprenant un polyamide et au moins un composé modificateur de l'hydrophilie et/ou de l'antistaticité, caractérisé en ce que le composé est un polymère bloc représenté par la formule (I):



dans laquelle,

- n est un entier compris entre 3 et 50
- POA représente un bloc polyoxyde d'alkylène
- PA représente un bloc polyamide dont le motif de répétition est représenté par l'une des formules (IIa) ou (IIb):



dans lesquelles

- R1, R2, R3 sont des radicaux aromatiques ou aliphatiques comprenant 4 à 36 atomes de carbone.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le radical R1 est un radical linéaire divalent pentyle, et en ce que le bloc polyoxyde d'alkylène est un bloc polyoxyde d'éthylène.
3. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la masse moléculaire moyenne d'un bloc POA est comprise entre 1000 et 3000 g/mol.
4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que n est compris entre 10 et 15.
5. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la masse moléculaire moyenne d'un bloc PA est comprise entre 1000 et 3000 g/mol.
6. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le polymère bloc est obtenu par réaction catalysée entre:

- des chaînes polyamides dont les fonctions terminales sont des acides carboxyliques
  - des chaînes polyéther diols
- le catalyseur étant choisi parmi les tétraalkylorthotitanates et l'acétate de zirconyle.

5

7. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la proportion pondérale du composé modificateur de l'antistaticité et/ou de l'hydrophilie dans la composition est comprise entre 4 et 20%

10

8. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le composé modificateur de l'antistaticité et/ou de l'hydrophilie présente une température de fusion supérieure à 150°C, de préférence comprise entre 150 et 250°C

15

9. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend un agent matifiant.

10. Composition selon la revendication 9 caractérisée en ce que l'agent matifiant est à base de sulfure de zinc.

20

11. Composition selon la revendication 9 caractérisée en ce que l'agent matifiant est à base de dioxyde de titane, seul ou en association à un autre agent.

25

12. Composition selon l'une des revendications 9 à 11 caractérisée en ce que la proportion pondérale en agent matifiant dans la composition est supérieure à 0,7%.

13. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le polyamide est choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 66, leurs mélanges et copolymères.

30

14. Fils, fibres et filaments obtenus par filage d'une composition selon l'une des revendications précédentes.

35

15. Surfaces flockées dont les fibres flockées, en totalité ou en partie, sont constituées d'une composition selon l'une des revendications 1 à 13.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02128

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08L77/00 C08L77/02 C08L77/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 321 099 A (GOLDWASSER DAVID J ET AL) 14 June 1994 (1994-06-14) ----	
A	DE 197 45 701 A (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERB GMBH) 22 April 1999 (1999-04-22) ----	
A	FR 2 019 408 A (ICI LTD) 3 July 1970 (1970-07-03) ----	
A	EP 0 861 875 A (ATOCHEM ELF SA) 2 September 1998 (1998-09-02) -----	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 November 2001		Date of mailing of the international search report 13/12/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Leroy, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/02128

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5321099	A	14-06-1994	NONE	
DE 19745701	A	22-04-1999	DE 19745701 A1	22-04-1999
FR 2019408	A	03-07-1970	BE 738308 A	02-03-1970
			CH 520733 A	31-03-1972
			DE 1945111 A1	12-03-1970
			FR 2019408 A5	03-07-1970
			GB 1270097 A	12-04-1972
			JP 48025410 B	28-07-1973
			NL 6913556 A	09-03-1970
			US 3636135 A	18-01-1972
EP 0861875	A	02-09-1998	AU 700604 A1	07-01-1999
			CA 2231020 A1	26-08-1998
			CN 1195677 A	14-10-1998
			EP 0861875 A1	02-09-1998
			JP 10237297 A	08-09-1998
			KR 252685 B1	15-04-2000
			SG 74614 A1	22-08-2000
			US 6025055 A	15-02-2000
			US 6203920 B1	20-03-2001



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02128

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08L77/00 C08L77/02 C08L77/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 321 099 A (GOLDWASSER DAVID J ET AL) 14 juin 1994 (1994-06-14)	
A	DE 197 45 701 A (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERB GMBH) 22 avril 1999 (1999-04-22)	
A	FR 2 019 408 A (ICI LTD) 3 juillet 1970 (1970-07-03)	
A	EP 0 861 875 A (ATOCHEM ELF SA) 2 septembre 1998 (1998-09-02)	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 novembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/12/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Leroy, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/02128

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5321099	A	14-06-1994	AUCUN	
DE 19745701	A	22-04-1999	DE 19745701 A1	22-04-1999
FR 2019408	A	03-07-1970	BE 738308 A	02-03-1970
			CH 520733 A	31-03-1972
			DE 1945111 A1	12-03-1970
			FR 2019408 A5	03-07-1970
			GB 1270097 A	12-04-1972
			JP 48025410 B	28-07-1973
			NL 6913556 A	09-03-1970
			US 3636135 A	18-01-1972
EP 0861875	A	02-09-1998	AU 700604 A1	07-01-1999
			CA 2231020 A1	26-08-1998
			CN 1195677 A	14-10-1998
			EP 0861875 A1	02-09-1998
			JP 10237297 A	08-09-1998
			KR 252685 B1	15-04-2000
			SG 74614 A1	22-08-2000
			US 6025055 A	15-02-2000
			US 6203920 B1	20-03-2001